

**Schmidl, W.; Herzog, T.; Magel, G.; Müller, W. und Spiegel, W. (2011):
Korrosionsschutz im Überhitzerbereich – Erfahrungen mit Werkstoff
und Applikationen aus Qualitätsbegleitungen.**

In: VGB PowerTech, Ausgabe 3/2011, S. 69-74

Korrosionsschutz im Überhitzerbereich - Erfahrungen mit Werkstoff und Applikation aus Qualitätsbegleitungen

Corrosion protection on superheaters of waste to energy plants – experiences with material and application

Dipl.-Geol. Werner Schmidl, Dr. Thomas Herzog, Dr. Gabi Magel, Dipl.-Geol. Wolfgang Müller, Dr. Wolfgang Spiegel

CheMin GmbH
Am Mittleren Moos 46A
86167 Augsburg

Einleitung oder Kurzfassung

Hochtemperatur-Chlorkorrosion und Salzschnmelzenkorrosion führt in Müllverbrennungsanlagen, EBS- und Biomasseanlagen zu teilweise erheblichen Verfügbarkeitsrisiken und –defiziten [1]. Häufig davon betroffen ist der Überhitzerbereich. Durch eine Kombination aus lokal gegebener Wärmestromdichte, Rauchgaszusammensetzung und Belagsausbildung treten Abzehraten von bis zu 1 mm / 1.000 h an ungeschützten schwarzen Rohren (z.B. aus 16Mo3) auf (Abb. 1). Aus diesem hohen Instandhaltungsdruck ergaben sich in den letzten Jahren einige Ansätze eines passiven Korrosionsschutzes durch metallische Schutzschichten. Es handelt sich dabei meist um Nickelbasiswerkstoffe vom Typ Inconel® 625 oder ähnliche Legierungen. Als Applikationsformen dienen Schweißplattieren und thermisches Spritzen. Deutliche Standzeitverlängerungen konnten erreicht werden. Es lassen sich jedoch weiterhin Schwächen des Korrosionsschutzes feststellen.

Nachfolgend sollen einige Erfahrungen mit diesen Korrosionsschutzschichten dargestellt werden, die von den Autoren im Rahmen applikationsbegleitender oder schadensbezogener Untersuchungen gewonnen wurden. Insgesamt ist eine positive Entwicklung beider Applikationsformen festzustellen. Besonders der lokale Schutz einzelner Rohrreihen durch das Aufbringen von Nickelbasis-Schichten (thermisch gespritzt oder gecladdet) stellt eine wirtschaftlich und thermisch-technisch sinnvolle Alternative zum komplett „schwarzen“ oder „weißen“ Überhitzer dar.

Abstract:

Corrosion by chlorine at high temperatures and corrosion by salt melts sometimes cause severe risk and loss of operational availability in waste- and biomass-fired power plants [1]. This corrosion very often affects the superheater. Wear rates of up to 1 mm per 1000 hours can occur on unprotected carbon steel tubes, caused by a combination of locally occurring heat flux, flue gas composition and fouling. Due to high maintenance needs, several approaches to anti-corrosion coating have been developed. Nickel-based alloys such as alloy 625 are chosen to be applied as cladding or by thermal spraying. Operation periods have been considerably increased by these methods. But still there are some shortcomings in corrosion protection due to application and/or material. This article depicts some experiences with corrosion inhibiting applications, gathered by the authors during QC on application or examination of damage. On the whole, the efficacy of both application forms, thermal spray and cladding, can be assumed. Especially local corrosion protection of discrete parts of a superheater can be a good alternative to complete "white" or "black" solutions.

1 Abzehrung und Korrosionsmechanismen

Die Verfügbarkeitseinschränkung resultiert aus einem potenziellen Risiko für Rohrreißer im Überhitzer. Die Rohrreißer treten an Stellen bevorzugter Abzehrung durch die nachfolgend beschriebenen Korrosionsprozesse auf. Die Abzehrung geschieht in Form von Korrosionsmulden und deren gegenseitiger Überlagerung, die von Stecknadelkopfgröße bis zu Handtellergröße reichen kann, aber auch durch flächig und selektiv im Gefüge angreifende Korrosion [2]. Die Abzehrungen an ungeschützten Rohren liegen bei Anlagen mit ca. 400°C Frischdampf Temperatur oft im Bereich zwischen 0,1 und 0,2 mm / 1.000 h. Mit dieser Abzehrung sind Reisezeiten zwischen 2 und 4 Jahren mit einer, im Rahmen vorausschauender Instandhaltung vertretbaren, Verfügbarkeitssicherheit möglich. Durch ungünstige Bedingungen können die Abzehrungen auf 0,2 – 0,5 mm ansteigen (Abb. 2). Dynamische Korrosionsprozesse können auch eine Abzehrung mit einer Rate von 1 mm / 1.000 h bewirken.

Die im Überhitzerbereich vorkommenden Korrosionsmechanismen sind Salzschnmelzenkorrosion und Hochtemperatur-Chlor-Korrosion. Sie stellen sich an Berührungsheizflächen bevorzugt für Bauteile zur Überhitzung des Dampfes ein. An vorgeschalteten Bauteilen zur Verdampfung im konvektiven Teil sind diese Korrosionsmechanismen nur sehr untergeordnet zu beobachten, so genannte Schutzverdampfer zeigen Korrosionsprozesse meist nur in begrenztem Maße.

Die gewählte Temperatur des Frischdampfes prägt die Potentiale und die Dynamik von Korrosionsprozessen der Überhitzer entscheidend. Die meisten Erfahrungen liegen für 400°C-Anlagen vor. Es ist von einer Materialtemperatur an der Rohroberfläche von ca. 10 – 30 °C über der Dampf-

temperatur auszugehen. Nachfolgend und in den Abbildungen wird dafür die Abkürzung T_{OF} (für Temperatur Oberfläche) verwendet. Einzelne Anlagen werden bei T_{OF} von 480°C oder auch darüber betrieben (Abb. 3). Bauteile mit Überhitzungstemperaturen im Bereich $<350^{\circ}\text{C}$ sind kaum von gravierenden Korrosionsbelastungen betroffen.

Die Rauchgastemperatur wird nachfolgend als T_{RG} bezeichnet. Für die Rauchgastemperatur gilt ein Schwankungsbereich, der von der Brennstoffzusammensetzung, der Lastsituation und Reisezeit des Kessels abhängt. Auswertungen von Betriebsdaten zeigen eine Schwankungsbreite von $50 - 100^{\circ}\text{C}$. Überhitzerschotte, die in den Strahlungszügen eingebaut werden, sind generell höheren Korrosionsbelastungen, auch an Schutzschichten, ausgesetzt.

1.1 Hochtemperatur-Chlorkorrosion

Als Ursache des Abzehrungsgeschehens ist die Belagsausbildung zu sehen [3]. Zwischen der Rohroberfläche und dem Rauchgas sitzt ein Gemenge aus partikelförmigen Feststoffen und einem aus Aerosolen gebildeten „Salzteig“. In Abhängigkeit der Belageigenschaften (Dicke, Gefüge, Element- und Phasenbestand) wird das Rauchgas von der Rohroberfläche entkoppelt. Die Gaszusammensetzung im ggf. vorhandenen Porenraum des Belags und an der Grenzschicht zum Rohrwerkstoff entspricht somit nicht mehr der Zusammensetzung des Rauchgases. Stattdessen kontrollieren die im Belag gegebenen Phasen den Porenraum und schaffen so einen „Mikrogasraum“. Der Gasraum an der Rohroberfläche entspricht nicht mehr dem vorbeiströmenden Rauchgas, sondern einem weitgehend ruhenden Gas. Die Bestandteile dieses Gases werden nicht mehr durch die Verbrennung bestimmt, sondern u.a. durch die Verdampfung der Stoffe innerhalb des Belags. Es bildet sich ein autarkes, entkoppeltes Mikroklima.

Als ausschlaggebend für mehr oder weniger starke Abzehrung durch Korrosion sind die Temperaturniveaus und der Temperaturgradient im Belag anzusehen. Der Gradient ist abhängig von der Wärmestromdichte, die einerseits von der Verteilung des Rauchgasstromes und im konvektiven Teil vor allem von der Geometrie der sich dem Rauchgasstrom in den Weg stellenden Bauteile gekennzeichnet ist [4].

Die meisten Korrosionsprozesse laufen über chlorhaltige Gasspezies (Hochtemperatur-Chlorkorrosion). Chloridische Salze im Belag (Schwermetallsalze, Alkalisalze, Calciumchlorid) stehen im Gleichgewicht mit ihrem temperaturkontrollierten Dampfdruck. Der Rohrwerkstoff (hier zunächst betrachtet schwarzer Stahl) reagiert mit chlorhaltigen Gasspezies nur dann zu Eisenchlorid, wenn im Mikrogasraum so gut wie kein Sauerstoff vorhanden ist. Da bei den üblichen Temperaturen an der Rohroberfläche ($>420^{\circ}\text{C}$) das Eisenchlorid (genauer Eisen(III)chlorid) schnell verdampft, wird das Korrosionsprodukt zum Bestandteil des Mikrogasraumes und kann im Belag wei-

terreagieren, z.B. zu Eisenoxid, sofern dort sauerstoffhaltige Gasspezies aus chemischen Reaktionen freigesetzt wird oder aus dem Rauchgas in den Belag eindringt.

Anstelle von Eisenoxid kann sich auch Eisensulfid oder Eisensulfat als Zwischenprodukt bilden, d.h. auch die schwefelhaltige Gasspezies im Mikrogasraum kann sich am Korrosionsgeschehen beteiligen.

Die entstehenden Eisenoxidschichten bilden keinen Schutz vor dem Mikroklima, da chlorhaltige Gasspezies wesentlich aktiver (da kleiner) als die entsprechende sauerstoffhaltige Gasspezies und damit die Eisenoxidschicht leichter durchdringen kann. Chlorhaltige Gasspezies kann kleine Fehlstellen oder Risse nutzen, um bis zur Werkstoffoberfläche vorzudringen. Das Korrosionsprodukt Eisenchlorid ist bevorzugt gasförmig, d.h. die Oxidschicht wird durch neue Korrosionsprodukte nicht erweitert oder stabilisiert, sondern unterwandert (Abb. 4).

1.2 Salzschnmelzenkorrosion

Ein Korrosionsangriff durch Salzschnmelzen erfolgt meist aus einem Gemenge aus chloridischen und sulfatischen Salzen. Als Kationen stehen aus dem Rauchgas neben Alkalien und Calcium auch Schwermetalle zur Verfügung. Je nach Mischungsanteilen und nach den beteiligten Salzen ergibt sich ein Spektrum von Schmelztemperaturen ab ca. 230°C bis oberhalb 1.000°C. Für den Materialtemperaturbereich der Überhitzer zwischen 400°C und 500°C steht dabei eine Vielzahl eutektischer Salzgemische zur Verfügung. Die Salzschnmelze entsteht an einem Berührungspunkt zweier oder mehrerer Salze im Belag. Durch die eutektische Schmelzpunktsenkung entsteht lokal eine Salzschnmelze, die getrieben von der Wärmestromdichte im Belag weitere Phasen erschnmelzen und das Rohr erreichen kann oder wieder erstarrt. Gegebenenfalls bewirkt der Kontakt zwischen der Stahloberfläche und der Salzschnmelze eine Auflösung des metallischen Werkstoffs, d.h. die Schnmelze löst den Werkstoff. Dies geschieht solange bzw. so tief in den Werkstoff hinein, bis die Schnmelze an diesen Stoffen gesättigt ist oder aufgrund der veränderten chemischen Zusammensetzung erstarrt. Die Erscheinungsform dieser Korrosionsvorgänge besteht aus kleinen meist halbrunden Mulden in der Rohroberfläche (Abb. 5 und 6). Salzschnmelzenkorrosion ist an ungeschützten Kesselrohren gegenüber der Hochtemperatur-Chlorkorrosion untergeordnet, kann aber auch parallel auftreten, d.h. es sind Korrosionsphänomene beider Mechanismen zu finden. An Nickelbasis-Schutzschichten sind Salzschnmelzeangriffe ein dominierender und die Dynamik einer Abzehrung bestimmender Vorgang.

2 Schutzschichten

Im Strahlungsteil von Verbrennungskesseln liegen Zonen deutlicher Korrosionsbeanspruchung vor. So ist z.B. die Zone oberhalb der Feuerfestauskleidung durch erhöhte Korrosionsbelastung bedroht und wird oft mit einer Nickelbasis-Schweißplattierung vor Abzehrung geschützt. In vielen Anlagen hat sich gezeigt, dass der Korrosionsschutz im Strahlungsteil zweckmäßig bis in eine Zone zu führen ist, in der die Abzehraten des schwarzen Rohres $< 0,1 \text{ mm} / 1.000 \text{ h}$ liegen. So haben sich Claddingflächen im 1. und 2. Zug etabliert, die bis zu mehreren hundert Quadratmeter bemessen können.

Durch den Einsatz von Korrosionsschutzmaßnahmen im Strahlungsteil und den Aufbau von Belägen kann die Wärmeauskopplung kurz nach Beginn einer Reisezeit deutlich nach „hinten“ verlagert werden. Die Rauchgastemperaturen steigen dort an. Dies hat zur Folge, dass dann insbesondere bei erhöhten Überhitzungsparametern die Korrosionsrate steigt. Einige Anlagen sind ohne Überhitzerschutzkonzepte nicht über eine Betriebszeit (meist ein Jahr) zu betreiben. Wiederum aus Gründen der Wärmeübertragung, aber auch aus ökonomischen Gründen, ist ein möglichst dünnes Schutzschichtkonzept anzustreben.

2.1 Schweißplattieren von Nickelbasislegierungen

Eine seit Jahren bewährte Technologie ist das Schweißplattieren von Nickelbasislegierungen. Dieses Schutzschichtkonzept vereint zwei Vorteile in sich: Zum einen ist die Legierung – Nickel, Chrom und Molybdän – gegenüber Chlorspezies deutlich korrosionsresistenter als der Kesselstahl auf Eisenbasis und zum anderen ergibt die Schweißverbindung einen sicheren Halt der Schutzschicht auf dem Kesselrohr (Abb. 7).

Aktuell stehen verschiedene Schweißtechniken und Legierungsvarianten zur Verfügung und werden den zu erwartenden Korrosionsanforderungen gemäß eingesetzt [5, 6, 7, 8]. Die bevorzugte Legierung, Werkstoff-Nr. 2.4831, meist als Inconel® 625 bezeichnet, wurde Anfang der 90er Jahre vom amerikanischen Markt übernommen. Seit dem Jahr 2004 wird neben Alloy 625 auch die Legierung Alloy 686 zunehmend eingesetzt (Abb. 8). Diese Legierung besitzt wie 625 eine gute Verschweißbarkeit. In Alloy 686 ist im Unterschied zu Alloy 625 der Molybdängehalt erhöht und das Legierungselement Niob wird durch Wolfram ersetzt. Dieser Legierungsunterschied bedingt einen erheblichen Preisunterschied. Untersuchungen an Testapplikationen weisen für Alloy 686 eine höhere Korrosionsresistenz aus als für Alloy 625. Die Erprobung in der Praxis von MVA zeigt jedoch nicht so deutliche Legierungsvorteile. Der Korrosionsangriff erfolgt im Falle 686 mit einer geringeren Tendenz zur flächigen Abzehrung, Salzschmelzeangriffe können bei 686 eine äquivalente Abzehrungsentwicklung in Gang setzen wie bei Alloy 625.

Alloy 622 ist eine weitere Legierung, die insbesondere in den USA seit einigen Jahren in größerer Menge in Kohlefeuerungen verarbeitet wird. Im Testfall in MVA zeigt sich eine höhere Tendenz zu flächiger Abzehrung und geringere zu selektiver Korrosion (Tabelle 1).

2.2 Thermisches Spritzen von Nickelbasislegierungen

Schutzschichten aus auftragsgeschweißten Nickelbasislegierungen liegen typischerweise bei Dicken von größer 2 mm. Wie oben erwähnt ist ein Weg zu deutlich dünneren Schutzschichten sinnvoll und führte zum Einsatz von thermischen Spritzverfahren. Die typische Schichtdicke liegt bei 300 bis 1.000 μm . Einem „Design“ zwischen Wärmeabbau- und Korrosionsschutzeigenschaften sind bei thermischen Spritzschichten gute Ausgangsbedingungen gegeben.

Weitere Anreize für die Entwicklung der thermisch gespritzten Schutzschichttechnologie waren, neben der zusätzlichen Materialeinsparung: Keine Eisenaufmischung (da kein Einbrand), variable Legierungszusammensetzung (Verschweißbarkeit ist nicht Bedingung, jedoch Spritzbarkeit), wenig Energieeintrag in das Kesselrohr beim Applizieren, hohe Applikationsgeschwindigkeit. Die Gewichtszunahme bei einer Beschichtungsdicke von ca. 0,5 mm liegt bei einem Stahlrohr von 57 mm Durchmesser bei ca. 10 % des ursprünglichen Gewichtes und ist damit deutlich kleiner als im Falle einer 2,5 mm dicken Schweißplattierung mit ca. 60 % Gewichtszunahme.

Zu den Nachteilen des thermischen Spritzens ist u.a. zu zählen: Es besteht nur eine mechanische Bindung zwischen Schutzschicht und Kesselrohr, der Gefügebautbau ist komplex und stochastisch („Kuhfladen-Gefüge“). Geometrie Probleme treten beim Beschichten von Rohr-Steg-Rohr-Verbindungen an Schottüberhitzern auf, entfallen jedoch beim Beschichten von Einzelrohren auf der Drehbank. Dies bildet den entscheidenden Vorteil gegenüber Beschichtungen auf Membranwänden und erklärt die überwiegend positiven Erfahrungen von thermischen Spritzbeschichtungen im Überhitzerbereich, gegenüber teilweise mäßigen Erfahrungen auf Membranwänden.

Mehr noch als beim Schweißplattieren von Schutzschichten hat sich beim thermischen Spritzen inzwischen eine Vielzahl von Realisierungswegen herausgebildet. Dies betrifft die Spritzpulver bzw. -drähte, die Spritzverfahren, die thermische Nachbehandlung und die Anwendung von Versiegeln [9, 10, 11, 12] (Tabelle 2). Für den Anwender erschwert diese Vielfalt die Suche nach einem optimalen Konzept dieser Korrosionsschutzschichten. Das Marktgeschehen der letzten Jahre hat aber bereits zu einer Selektion und Differenzierung geführt. Aus Testapplikationen besteht die Erkenntnis, dass einige Rohrschutzkonzepte mit dichtem Gefüge die Korrosionsanforderung bei $T_{\text{RG}}/T_{\text{OF}}$ Kombinationen von ca. 650°C/ 420°C in 40 bar Anlagen gut meistern. Standzeiten von sieben Jahren und eine Standzeitverlängerung um das Mehrfache gegenüber schwarzem Rohr können realisiert werden. Diese Ergebnisse von Testapplikationen werden von kompletten Bündel-

schutzmaßnahmen oder Teilapplikationen der „heißen Reihen“, die mit deutlicher Standzeitverlängerung in MVA laufen, unterstützt.

Der Einbau von thermisch spritzbeschichteten Einzelrohren in einen Überhitzer ist eine Herausforderung und bedarf auch einiger Überlegungen im Hinblick auf Korrosionsvermeidung in lokalen Bereichen. In Horizontalzügen ist das Einhängen von kompletten Überhitzerharfen oft nicht möglich. Daraus resultiert ein Einschweißen von Einzelrohren mit zwei Rundnähten pro Rohr. Dieser Bereich muss „nachbeschichtet“ werden. Es entfallen die entscheidenden Vorteile einer Werkstattapplikation, wie die Möglichkeit der Rohrrotation und ein thermisches Nachbehandeln des Nahtbereiches. In Vertikalzügen mit Schlangenüberhitzern ist eine Werkstattapplikation an eine Roboterführung der Pistole um die Bauteilgeometrie gefordert. Hier entfällt ebenfalls der Vorteil einer Drehbankapplikation. Die allfälligen Bögen eines Schlangenüberhitzers sind eine Herausforderung an den Applikationslieferanten.

Die thermische Spritzbeschichtung bedingt sehr hohe Qualitätsanforderungen an den Applikationsprozess, inklusive der stets notwendigen Vorbehandlung durch „Sandstrahlen“. Der Gefügezustand der ineinander verquetschten Partikel ist entscheidend für die Dichtheit und Homogenität des Schichtaufbaus und damit für die Korrosionsresistenz (Abb. 4). Möglichst dünne Oxidationskrusten pro Partikel oder deren Vermeidung sind vorteilhaft. Dichtheit und Homogenität der Schicht rangieren vor anderen Eigenschaften wie z.B. Schichthärte (Erosionsbeständigkeit) und Anbindung an den Grundwerkstoff (Haftfestigkeit). Die klassischen Merkmale einer thermischen Spritzschicht, die über Jahrzehnte für andere Anwendungsbereiche optimiert wurden, treten im Falle des Korrosionsschutzes in den Hintergrund. Es kann jedoch Einsatzbereiche geben, bei denen auch solche Eigenschaften wichtig sind, wie z.B. erosiv belastete Bereiche in Wirbelschichtfeuerungen oder Einflussbereiche von Rußbläsern.

Die Dichtheit des Gefüges gegenüber Inhaltsstoffen des Rauchgases wird durch eine optimierte Applikation vorgegeben, in deren Verlauf keine unkontrollierten Beschichtungsparameter auftreten sollen (relevant: Partikelgröße, -geschwindigkeit, Temperatur, Erschmelzungsgrad, Abstand zum zu beschichtenden Objekt etc.). Zudem ist die Gefügehomoogenität über die gesamte Geometrie des Bauteils zu gewährleisten. Dazu gehört eine gleichmäßige Ausbildung der Schichtdicke, die zwischen einer Untergrenze aus Gründen der Gefügedichtheit und einer Obergrenze aus thermomechanischen Gründen liegt. Die Untergrenze wird definiert durch eine Mindestdicke, bei der die Ausbildung einer ausreichenden Anzahl von Partikellagen gegeben ist. Dies variiert je nach Beschichtungstechnik und Partikelgröße. Die Obergrenze ist durch ein vom Grundwerkstoff abweichendes Thermowechselspannungsverhalten vorgegeben. Die optimale Schichtdicke ist somit von den Einsatzparametern, dem Beschichtungswerkstoff und der Applikationstechnik abhängig und sollte zwischen Zusteller und Anlagenbetreiber vereinbart werden.

Eine deutlich verbesserte Korrosionsbeständigkeit ergibt sich durch den zusätzlichen Verfahrensschritt der vollständigen Erwärmung des Bauteils auf Temperaturen in die Nähe der Schmelzfähigkeit des Legierungsgemisches im Nachgang zur Beschichtung. Die Erwärmung erfolgt z.B. über Induktion. Bei diesem Vorgang entsteht ein „geheiltes“ Gefüge mit gekapselter Porosität. Dieser Verfahrensschritt kann den Mechanismus der Unterkorrosion weitgehend unterbinden. Austenitische und gefügevergütete Bauteile durchlaufen jedoch die Gefahr einer Gefügeveränderung durch Erhitzen und Abkühlen.

Andere Optionen einer Passivierung der Porosität bzw. der Diffusionswege ergeben sich durch Verschließen bzw. Versiegeln.

Anmerkung: Eine neu aufgebrachte thermische Spritzschicht kann mit dem Zustand eines trockenen Schwamms verglichen werden. Das Aufsaugen von korrosionsrelevanten Stoffen aus dem Rauchgas ist dabei nicht als „Eingasen“ in Hohlräume zu verstehen, sondern ist als komplexe Reaktionskette zu werten, die in „dauerhaft gekühlten Reaktionskammern“ stattfindet. Die Gefügedichtheit ist wichtig, damit keine wie unter Kapitel 1 erwähnten Mikrogasräume und daraus abgeleitete Korrosionsmechanismen wirken können.

3 Qualitätssicherung

Qualitätssichernde Maßnahmen bei der Applikation von auftragsgeschweißten oder thermisch gespritzten Schutzschichten sind ein wesentlicher Baustein zum Erfolg als Korrosionsschutzmaßnahme. Die unter 2 erläuterten Nachteile der Applikationen lassen sich über eine klare herstellerseitige QS, die vom Kunden verfolgt und im Hinblick auf Korrosionsszenarien überprüft wird, vermeiden [9]. Zur Transparenz und Nachvollziehbarkeit des Applikationsvorganges ist die Erstellung eines Prüf- und Abnahmeplans des Zustellers sinnvoll, der vom Endkunden nachgeprüft werden sollte.

3.1 QS-Maßnahmen bei Schweißplattierungen

Bei Schweißplattierungen ist zwischen Fallnahtschweißung mit Überlappung in einlagiger oder zweilagiger Ausführung auf Rohrwänden, sowie Spiralschweißungen, die einlagig auf einer Drehbank an Einzelrohren ausgeführt werden zu unterscheiden. Bei Fallnahtschweißungen sind die Parameter Schichtdicke in Überlappungszonen, Gefügeausbildung und Eisenaufmischung in der Überlappungszone sowie der kritische Bereich Steg-Rohr-Übergang, als „Kehle“ bezeichnet, im Auge zu behalten. Insbesondere bei Vor-Ort-Maßnahmen, die jedoch im Überhitzerschutz nur eine

untergeordnete Rolle spielen, sind diese Parameter zu kontrollieren, da unter den Unwägbarkeiten der Vor-Ort-Situation Unstetigkeiten der Qualität leicht auftreten.

Spiralschweißungen werden mit starker Überlappung mit entsprechenden Vorteilen für Eisenaufmischung und Gefügeausbildung ausgeführt. Hier liegt ein Augenmerk der Qualitätssicherung auf Verbindungsnahten der zu plattierenden Rohre. Einzelrohre können nach der Plattierung geformt werden, um z.B. Biegungen für den Anschluss an Sammler zu schaffen. Dort sind visuelle und Rissprüfungen durchzuführen.

3.2 QS-Maßnahmen bei thermischen Spritzbeschichtungen

Bei thermischen Spritzschichten liegt der Schwerpunkt einer Qualitätssicherung auf der Beschichtungsvorbereitung durch kontrollierte Strahlreinigung und auf der Homogenität des Schichtaufbaues über die Bauteilgeometrie [9]. Das Ergebnis der Strahlreinigung ist visuell und über Rauigkeitsmessungen zu kontrollieren. Die Qualität des Beschichtungsvorganges geschieht vornehmlich durch eine Messung von Schichtdicken mittels magnetinduktiver Messmethode. Zusätzlich sind Handfertigkeitsproben der Beschichter, die Vor-Ort an ähnlicher Geometrie wie im Kessel erstellt werden sollten, ein wichtiger Kontrollschritt. Bei Bogenstücken von Schlangenüberhitzern sind potenziell gefährdete Bereiche, z.B. durch eine Belastung durch Erosionskorrosion (Korrosion plus Belagsentfernung durch Rußbläser), im Zentrum einer Qualitätssicherung zu sehen. Die meist nachträglich vor Ort durchzuführende Beschichtung der Anschlussstellen von Einzelrohren an Sammler und Bögen sollte ebenfalls kontrolliert werden.

Eine optische Kontrolle der Qualität ist nur bedingt möglich, erweist sich aber als erste Maßnahme vor einer messtechnischen Inspektion und dokumentierten Erfassung der erreichten Qualität immer als unverzichtbarer Schritt.

Anmerkung:

Im Stadium der Erprobung befinden sich weitere Techniken für Schutzschichten bzw. deren Applikation. Hierzu gehören u.a. galvanisches Vernickeln [13, 14], die sog. Compoundrohre und dünne keramische Schutzrohre.

Literatur:

- [1] **Spiegel, W.; Herzog, T.; Magel, G.; Müller, W.; Schmidl, W.:** Dynamische chlorinduzierte Hochtemperaturkorrosion von Verdampfer- und Überhitzerbauteilen aufgrund spezieller Belagsentwicklungen – Häufiger Befund in Abfall- und Biomasse-gefeuerten Dampferzeugern. In: VGB PowerTec 1/2 2005, S. 89-97. Verfügbar unter www.chemin.de

- [2] **Herzog, T.; Schmidl, W.:** Ansätze einer Systematik der Korrosionsphänomene für MVA. In: Born, M.: Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion. Saxonia Verlag, Freiberg i. S. 2003, S. 345-353
- [3] **Herzog, T.:** Belagsentwicklung und Korrosion auf Dampferzeugerrohren bei der Verbrennung von Abfällen und Biomasse. Freiburger Forschungshefte C 522, Freiberg 2007
- [4] **Spiegel, W.; Magel, G.; Herzog, T.; Müller, W. und Schmidl, W.:** Empirische Befunde am Kessel – Wärmestromdichte korreliert mit Korrosionsdynamik. In: Thomé-Kozmiensky, K.J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall (Bd. 7), TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2010, S. 271-286
- [5] **Herzog, T.:** Cladding with Nickelalloys (Ni-Cr-Mo and Ni-Cr-Mo-W) on Superheater Tubes in WTE-Plants. PREWIN General Assembly at Porto, November 2005
Verfügbar unter www.chemin.de
- [6] **Spiegel, W.; Herzog, T.:** Korrosionsbeständigkeit von Schweißplattierungen mit Alloy 625 (WNR. 2.4831) – Anmerkungen zu Befunden aus Schadensgutachten und systematischen Überlegungen. Beitrag zum Symposium der Uhlig Rohrbogen GmbH, Goslar Februar 2003
- [7] **Heuser, H.:** Anforderungen an Schweißzusatzwerkstoffe für Schweißplattierungen von Membranwänden. Symposium der Uhlig Rohrbogen GmbH, Goslar 13./14. Februar 2003
- [8] **Heuser, H.:** Alternative Schweißzusätze für den Korrosionsschutz. Symposium der Uhlig Rohrbogen GmbH, Goslar 10./11. Februar 2005
- [9] **Schmidl, W.:** Erfahrungen mit thermisch gespritzten Schichten als Korrosionsschutz auf Wärmetauscherflächen in reststoffbefeuerten Dampferzeugern. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M.: Energie aus Abfall (Bd. 6), TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin 2009, S. 593-610
- [10] **Balting, U.; Häuser, B.; Weber, T.:** Plasmaspritzschichten gegen Korrosion und Verschleiß auf Dampferzeugerrohren in Kohlekraftwerken, Biomasse- und Müllheizkraftwerken. In: VGB PowerTech 11 2006, S. 75-87
- [11] **Davis, J. (Hrsg.):** Handbook of Thermal Spray Technology. ASM International 2004
- [12] **Schüle, R. W.; Born, M.; Korb, J.:** Thermische Spritzschichten zur Minderung von Schadensfällen durch Korrosion und Erosion. In: VGB PowerTech 7 2006, S.58-64
- [13] **Ansey, J.-W.; Ahrens, F.:** Dickschichtvernicken als Korrosionsschutz für Bauteile in Kesselanlagen – Neue Erkenntnisse und Fragen sowie mögliche Hinweise auf den Wirkmechanismus von HTC. In: VGB PowerTech 12 2003, S. 106-110
- [14] **Ansey, J.-W.; Zwahr, H.:** Erfahrungen mit beschichteten Rohren für Überhitzer in MVA. In: VGB PowerTech 12 2002, S. 88-91



Abb.1: Überhitzerrohr aus 15Mo3 nach ca. 1.500 h Betrieb, TRG= ~ 650°C; TOF= ~420°C - Das linke Bild zeigt ein grau-schwarzes Polster aus Eisenchlorid in einem Salz-Asche-belag auf einem Überhitzerrohr. Das rechte Bild zeigt die muldenförmig zerfressene Rohroberfläche. Die Abzehrrate liegt bei bis zu 1 mm / 1.000 h.



Abb. 2: "Rohrreißer" - Bei Erreichen einer kritischen Minimalwanddicke öffnet der Dampfdruck das Rohr und das Medium kann wie oben dargestellt z.B. in einem 2 F-Fall austreten.

Abb. 3: Überhitzerrohre gecladdet mit Alloy 686 in Spiralschweißung, nach ca. 1 bzw. 3 Jahren Betriebszeit, $T_{RG} = \sim 750^{\circ}\text{C}$; $T_{OF} = \sim 480^{\circ}\text{C}$



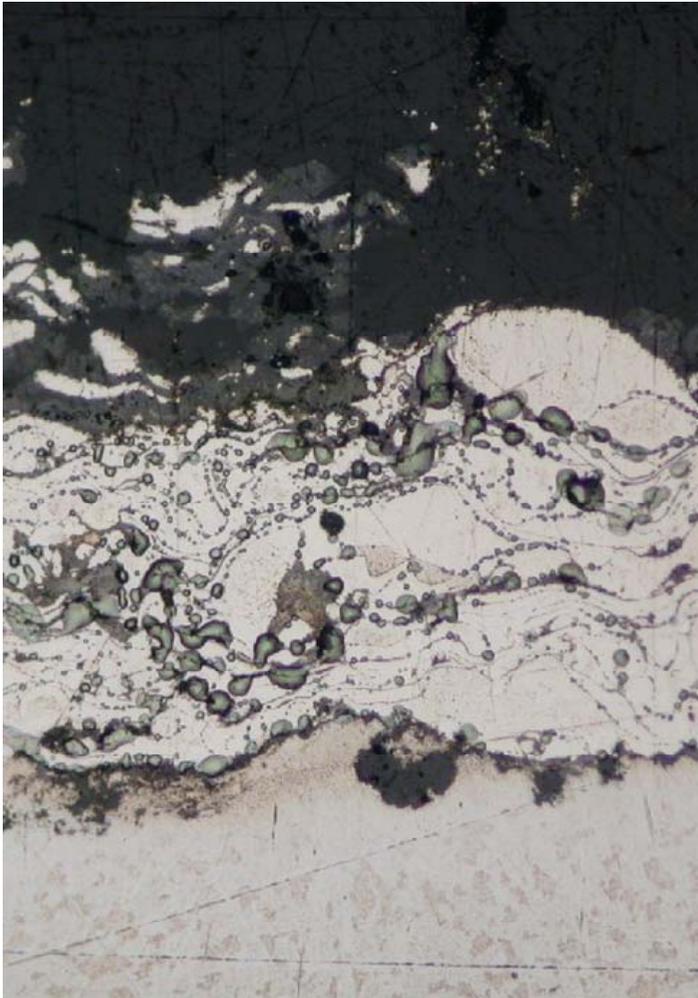
a) Flächiger Korrosionsangriff in Form kleiner Korrosionsmulden sorgt für ein gleichmäßiges Zurückweichen der Plattierungsfläche



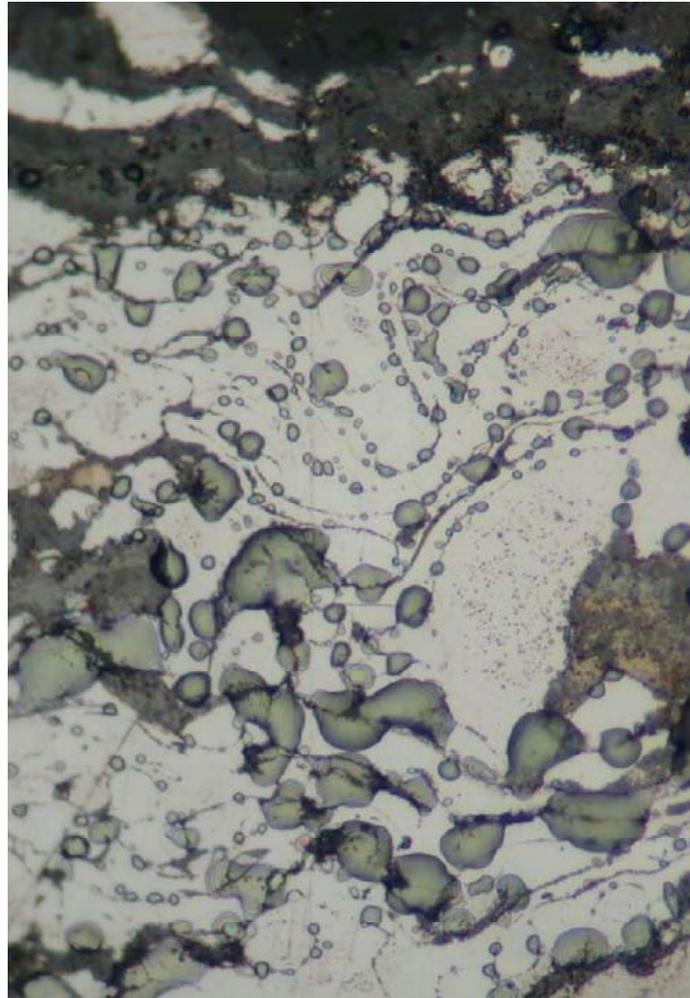
b) Selektiver Korrosionsangriff entlang von Schweißnahtüberlappungen führt zu einer Reliefumkehr. Ehemals erhabene Bereiche werden eingetieft.



c) Lokal invasiver Korrosionsangriff liegt in Form von Rillen quer zum Schweißnahtgefüge vor.



Bildbreite 0,7 mm



Bildbreite 0,28 mm

Abb. 4: Die Einwanderung von chloridischen Salzen in thermische Spritzschichten erfolgt entlang von Trennflächen und Oxidschichten zwischen den Spritzpartikeln.

Die Folge ist eine Auflösung bzw. Unterwanderung der Spritzschicht durch Korrosion.

Der Korrosionsmechanismus erfolgt selektiv (Chlor, gasförmiger Angriff) am schwächsten Gefügeglied einer permeablen Spritzschicht



Bildbreite 10 mm

Abb. 5: Der Korrosionsangriff an dieser thermischen Spritzschicht erfolgt muldenförmig, durch Salzschnmelzen (schadensverursachend). Die Korrosionsfront schreitet gefügeübergreifend in den Werkstoff voran. Trotz guter Applikation (dicht, ausreichende Haftung) ist die Schicht chemisch nicht resistent gegenüber Salzschnmelzen.

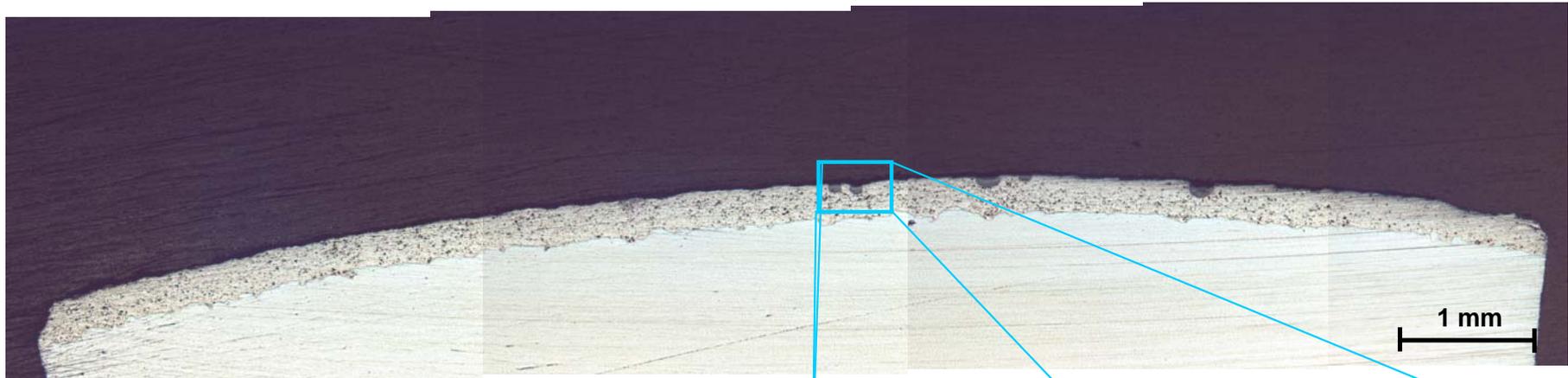


Abb. 6: Querschliff durch eine thermische Spritzschicht. An der Rohrflanke (oben) liegen Korrosionsmulden vor. Halbkugelförmige Korrosionsmulden (rechts) sind von der Oberfläche her in die Spritzschicht eingetieft. In diesem Bereich ist die Schicht zudem von chloridischen Salzen durchdrungen (schwarze Punkte).

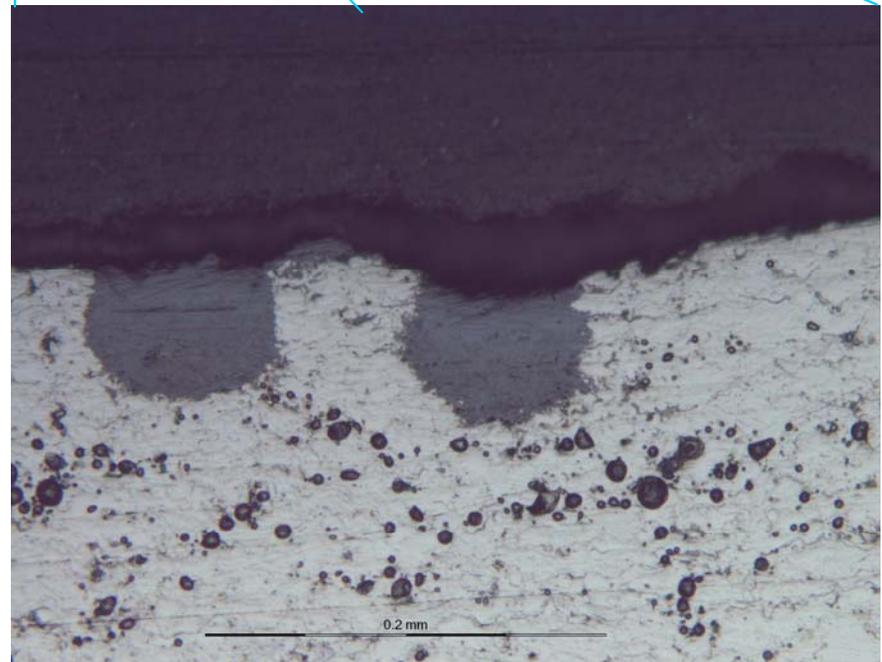




Abb. 7: Überhitzerrohre gecladdet mit Alloy 686 in Spiralschweißung, nach ca. 3 Jahren Betriebszeit, TRG(a)= ~ 750°C; TOF(b)= ~480°C

Standzeiterfahrung:

4 Jahre mit lokalen Tauschmaßnahmen in Bereichen starker Beanspruchung, gegenüber einer Standzeit von weniger als einem Betriebsjahr mit schwarzen Rohren. Beobachtungen: Starke Abhängigkeit der Abzehrung von der Wärmestromdichte.

Faktor TOF: Fallrohre unterscheiden sich deutlich von Steigrohren.

Faktor TRG bzw. Wärmestromdichte
Staubbereiche des Rauchgases lassen die Abzehrung ebenfalls deutlich ansteigen.

(a) = Temperatur Rauchgas

(b) = Temperatur Oberfläche

Abb. 8: Cladding-Testfeld mit verschiedenen Legierungen in Fallnahtschweißung auf ÜH-Schott

$T_{RG} = \sim 830^{\circ}\text{C}$; $T_{OF} = \sim 440^{\circ}\text{C}$



Blättriger Belag



Mulden durch
Salzschmelzen-Korrosion



a) Alloy 625: Muldenförmiger Angriff und selektiver Angriff entlang von Überlappungen

b) Alloy 686: Muldenförmiger Angriff und selektiver Angriff entlang von Überlappungen

c) Alloy 622: vermehrt flächige Korrosion, Mulden durch Salzschmelzen und weniger selektive Korrosion

Material Wnr.	Aufbringung	chemische Zusammensetzung											
		Ni bal.	Cr min	Fe max	Mo	Nb	C max.	Si max	W	Co max	Mn max	Al max	Ti max
625 / 2.4831	Spiralschweißung	60	20	5	8	3,0 - 4,5	0,10	0,50		1,0	0,50	0,4	0,4
622 / 2.4635	Spiralschweißung	56	20	6	12		0,015	0,08	2,5 - 3,5	2,5	0,50		
686 / 2.4606	Spiralschweißung	60	19		15		0,01	0,08	3,0 - 4,4		0,75		0,25

Tabelle 1: Legierungszusammensetzung von drei Materialtypen für Schweißplattierungen

Material	Beschichtungstechnik	chemische Zusammensetzung						Parameter TRG in °C TOF in °C	Standzeit, noch in Betrieb
		Ni	Cr	Fe	Mo	Nb	Si		
NiCrMoCuBSi-Basis	Selbstfließend	50,1	18,9	3,0	21,0	0,7	4,0	650 °C/ 420°C	> 46.700 h
Ni-Basis-Legierung	HVOF + Schmelzen	56,1	15,4	3,1	15,4	0,4	3,6	650 °C/ 420°C	> 52.900 h
Ni-Basis-Legierung	HVOF	55,3	18,2	3,6	16,0	0,2	4,0	650 °C/ 420°C	> 35.300 h
Alloy 625	Flammspritzen	64,0	20,2	1,1	9,7	3,3	0,5	650 °C/ 420°C	> 35.300 h

Tabelle 2: Legierungszusammensetzung von vier Testrohren mit thermischer Spritzschicht mit hoher Standzeit